



TITLE:

3.ジルコン酸鉛系磁器の圧電異方性(上智大学理工学研究科,修士論文
題目・アブストラクト(1987年度)その1)

AUTHOR(S):

小林, 剛史

CITATION:

小林, 剛史. 3.ジルコン酸鉛系磁器の圧電異方性(上智大学理工学研究科,修士論文題目・アブストラクト(1987年度)その1). 物性研究 1988, 50(5): 911-912

ISSUE DATE:

1988-08-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/93195>

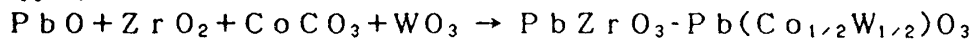
RIGHT:

3. ジルコン酸鉛系磁器の圧電異方性

小林 剛 史

【序説】 近年、圧電性磁器のトランスデューサーへの応用に、ピックアップ材料の超音波振動子としての利用が多く研究されている。例として、被検査物、例えば金属内にクラックが存在すると、そこで反射してくるエコー波を検出し、金属表面からの反射波との時間差から内部のクラックの位置がわかるという金属用探傷子、あるいは、同じ原理で体内の断層像が得られる医療用探触子などへの応用がある。新しい圧電材料の開発といった観点から、当研究室で一昨年より研究されていた $\text{PbZrO}_3\text{-Pb}(\text{Co}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$ (ジルコン酸鉛-コバルト・タンゲステン酸鉛)系磁器が、反強誘電体同志の組合せであるにもかかわらず、固溶体では新たに強誘電相が出現し(図1)超音波振動子として極めて特異な、また、優れた特性を有していることを得、その特性の起源の探求と、並んで振動子としての性能の向上に努めた。

【試料作製】 試料は通常の酸化物焼成法により 900°C -12時間の仮焼、 1100°C -2.5時間の本焼成で得られ、短冊型、円板型、角柱棒型に切り出し、銀電極を焼付け、 $20\text{kV}/\text{cm}$ 以上の電界で分極処理をした後、24時間経過した物を測定に用いた。試料の反応式は以下の様になりペロブスカイト結晶構造を持つ。



【実験測定法】 電気機械結合係数(K値)は素子の電気機械変換に対し電気的エネルギーと機械的エネルギーの積に対する、圧電(相互作用)エネルギーの自乗の比の値の平方根で定義され、これは共振時の圧電効果の大小を表す量として用いられる。(つまりKが高いと”打てば”(機械的入力)”響く”(大きな電氣的出力)となる。) 機械的品質係数(Q値)は、素子の共振時の機械的損失の逆数で定義され、共振周波数近傍でのアドミッタンスの共振ピークの鋭さを表す。(つまりQ値が高いとある特定の周波数でしか共振しない。換言すると、電氣的入力に対し出力される音波が単音であり、発振子として都合が良く、一方Q値が低いと共振周波数から多少ずれた音波でも、共振に近い状態となり易く、検出される周波数の受け入れ幅が広く、ピックアップ素子として優れている。) これらの圧電性能指数はインピーダンスアナライザ(YHP4192A)を用い計算機で制御しアドミッタンス円を描かせ、正確な共振、反共振周波数を求め、算出した。

【実験結果】 PbZrO_3 (以下PZと略す)に $\text{Pb}(\text{Co}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$ (以下PCW)が8mol%固溶した磁器は、短冊型試料の厚さ方向の振動モードでは共振したが、試料に長手方向の振動モードでは共振が全く観測されず、従って K_{31} は検出不可能なほど小さい($K_{31} \approx 0$)となった(c.f.図2)。これにより、電界印加方向に平行なモードと垂直なモードとの結合係数の比は極めて大きくなる。この結合係数の比のことを、圧電異方性と言い、圧電異方性は即ち材料の外部からの振動波の検出に対する指向性の強さを表す。従ってこのような圧電異方性の高い材料はピックアップ材料として非常に有効である。

表Iは、PZ-PCWと同様にPZをベースとした固溶系($\text{PbZrO}_3\text{-Pb}(\text{Mg}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$ 、 $\text{PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3$)のデータをまとめたもの、*印のものは、今回の我々の材料とは異なる PbTiO_3 系をベースとした磁器で、その化学式は $(\text{Pb}_{0.74}\text{Ca}_{0.26})(\text{Ti}_{0.96}(\text{Co}_{1/2}\text{W}_{1/2})_{0.04})\text{O}_3$ で表される。結晶異方性の中位の材料は圧電異方性も中位、大きい材料は大きい、と対応しているのに対し、PZ-PCW系は結晶歪みが小さいにもかかわらず圧電異方性は大きいものとなった。また、横方向の結合係数(K_2)が0になった材料は両方とも $\text{Pb}(\text{Co}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$ を含んでいることも注目される。

表IIはPZ-PCWに PbTiO_3 をさらに固溶させた磁器のK値で、PTが増すと「極めて高い圧電異方性」は消えるが、さらにPCWを増すと再び出現する。これからPCWの組成比の増大が効果的であることを示す。

図3は、分極処理電界に対し縦方向モード K_{33} 、 K_t は単調に増大するが、横モード K_{31} は数%現れ、ある程度以上の強い電界処理では $K_{31} \approx 0$ となり圧電異方性が極めて高くなることを示す。

図4は、一般に絶縁抵抗を増す効果のあるMnの添加を行った例である。縦方向 K_t は変化がないが横方向 K_{31} は、試料の抵抗率が大きくなる時(MnCO_3 1.2%添加)、 K_{31} が現れ異方性は高くない。

【結論】 $\text{PbZrO}_3\text{-Pb}(\text{Co}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$ 系磁器は圧電異方性が極めて高い材料であり、その要因はPCWが何らかの大きな寄与をなしており、また、高い分極処理電界に対する依存、添加物による依存も確認された。

【参考文献】 Y.Yamashita, et.al.: Jpn.J.Appl.Phys. 22(1983) Suppl.22-2, p.40
S.Tashiro, et.al.: Jpn.J.Appl.Phys. 26(1987) Suppl.26-2, p.61

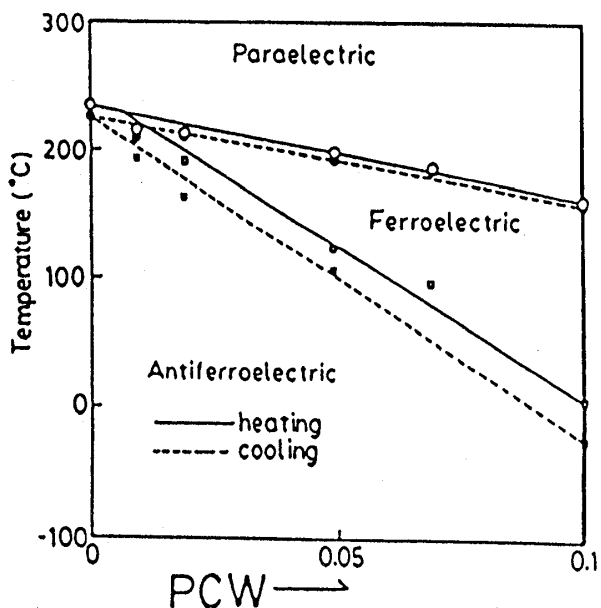


図1 PZ-PCW 相図

表1 種々のPZ系のK値と結晶歪みと圧電異方性の比較

結合係数	PbZrO ₃ に固溶させた組成 (mol%)			* PT系固溶体
	PMW10%	PT10%	PCW10%	
K_p	11%	7	0	0
K_t	26	32	34	50
結晶歪み	Tetra	Rhombo	P-Cubic	Tetra
	中	中	小	大
圧電異方性 k_c/k_v	中	中	大	大
	2.4	4.5	∞	∞

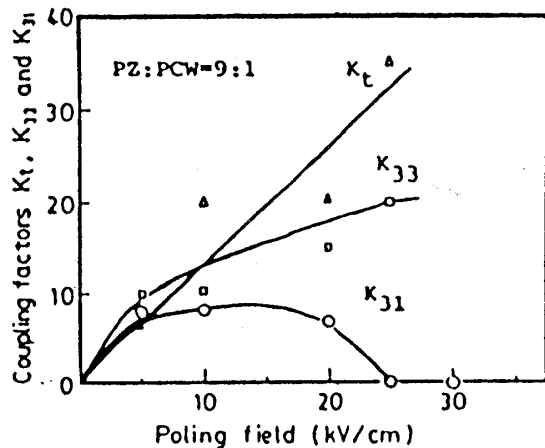


図3 K値の分極処理電界依存性

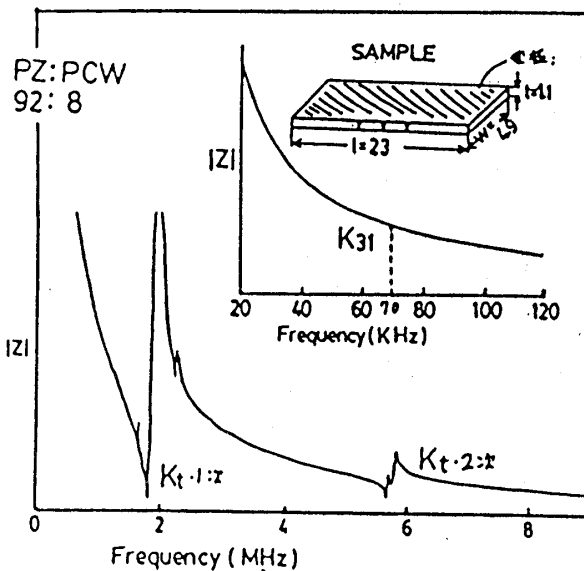


図2 短冊型試料の周波数特性

表2 PZT-PCW固溶系のK値の変化

結合係数	(PZ:PT)-PCW					
	(10:0)-		(9:1)-		(8:2)-	
	-10	-20	-10	-20	-30	-10
K_{31}	0	0	8	0	0	9
K_t	35	40	15	30	30	10
K_{33}	20	20	15	20	20	15

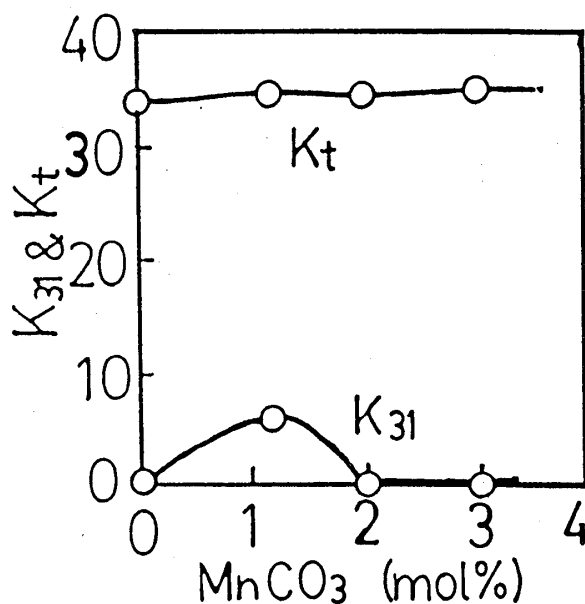


図4 Mn添加によるK値の変化